

## 透光性多結晶セラミックスの製造に関する研究

著者	戸田 堯三
号	1000
発行年	1988
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/11933">http://hdl.handle.net/10097/11933</a>

氏 名 戸 田 堯 三

授 与 学 位 工 学 博 士

学位授与年月日 昭和63年7月13日

学位授与の根拠法規 学位規則第5条第2項

最 終 学 歴 昭 和 3 6 年 3 月

東北大学大学院工学研究科金属工学専攻修士課程修了

学 位 論 文 題 目 透光性多結晶セラミックスの製造に関する研究

論 文 審 査 委 員 東北大学教授 須藤 一 東北大学教授 平井 敏雄

東北大学教授 渡辺 龍三

## 論 文 内 容 要 旨

ファインセラミックスは、耐熱、耐酸化、耐食、耐摩耗などの特性に優れた構造材料として、さらには電気、磁気特性に優れたエレクトロニクス材料として、次世代を支える有力な新素材の一つとなっている。しかし、ファインセラミックスの多くは粉末を出発原料とし、これを焼結して製造されるため一般に不透明体であり、その光学的应用は極めて稀であった。したがって、若しファインセラミックスが透明化できるならば、上述の優れた特性に対してさらに光学的性质が付加されることになり、オプトエレクトロニクスをはじめとする多くの光学的应用分野が期待され、透光性多結晶セラミックス開発の意義は非常に大きいと考えられる。

以上のような背景から、本論文で具体的に研究対象として取り上げたものは、高圧ナトリウムランプ用発光管材料としてのアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) およびイットリア ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) などの一成分系酸化物、ならびに電気光学的应用が期待されている多成分系酸化物のチタン酸ジルコン酸鉛 [(Pb, La) ( $\text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$ ) $\text{O}_3$ , 略称 PLZT] である。前者は近年における省エネルギー型ランプとして注目されており、後者は光情報処理応用素子としてその実用化が急がれているセラミックスであり、これらを共に達成するためには、工業的生産を可能とする製造技術の確率が重要な研究課題となっている。

従来、透光性多結晶セラミックスに関する研究はいくつか行われているが、その研究の歴史が浅いため製造プロセスについての詳細な情報はほとんど公表されておらず、また多結晶セラミックスの透明化に関する系統的研究も見当たらないのが現状である。

そこで本研究では、セラミックスの光学的功能発現の本質となる光透過性に着目し、原料粉末か

ら焼結に至る製造プロセスを材料工学的立場から系統的に検討することにより、本研究で対象とした多結晶セラミックスの光学的機能の向上、および工業的製造プロセスの確立を図ると共に、さらに一般の一成成分系、多成分系透光性多結晶セラミックスを製造する上で、基本的かつ重要な因子を明らかにすることを目的とした。

以下に本研究の概要を各章ごとにまとめる。

## 第 1 章 緒 言

第 1 章「緒言」では、透光性多結晶セラミックス製造技術の現状を概観し、本研究の背景、目的、技術的課題について述べると共に、多結晶セラミックスの透明化要因と製造プロセスの関係について考察し、本研究の立脚点を明確にした。

## 第 2 章 試料および実験方法

第 2 章「試料および実験方法」では、本研究で使用した原料粉末特性、および新たに開発した高温焼結炉やホットプレス装置、ならびに透明化製造プロセスの概略を示すと共に、特にセラミックスの光透過率測定法について述べた。

## 第 3 章 透光性多結晶セラミックスの製造

第 3 章「透光性多結晶セラミックスの製造」では、多結晶セラミックス透明化の基本原則を材料工学的観点から、(1)光吸収の減少、(2)気孔や第 2 相などの光散乱因子の低減に大別し、これに基づいて最適原料粉の選定、および焼結助剤の探索を行った。はじめに  $Al_2O_3$  原料の検討を行い、光透過率の高い焼結体を得るには光吸収性不純物の少ない高純度、微細原料でなければならないことを明らかにした。

次に、光散乱減少については以下の基本的考えに立って検討した。一般に多結晶体では粒界による光散乱が起こるので粗粒結晶の方が光透過率が高いが、反面、光散乱の主因となる残留気孔を粒界拡散によって効果的に消滅させるためには、微細結晶粒の方が望ましい。それ故、この二つの条件を同時に満足させるには、気孔内面を活性化させると共に粒界拡散を助長させるような焼結助剤の添加が有効と考えられる。しかし、助剤の添加は光吸収や第 2 相形成による光散乱の原因となる可能性があるため、焼結後期段階では蒸発逸散、あるいは残存しても光学的に無害な助剤であることが必要である。

以上の観点から本研究で、 $MgO$  よりも活性な第 2 の助剤を  $MgO$  と共に  $Al_2O_3$  に複合添加し、焼結初期段階では第 2 の助剤によって焼結を促進させ、これが蒸発逸散する後期段階では  $MgO$  の焼結促進効果を期待するという方法を提案した。すなわち、 $MgO$  よりも蒸気圧が高く、かつ添加されることによって  $Al_2O_3$  中に酸素イオン空格子点が形成される  $MO$  型酸化物の  $ZnO$  や  $CdO$ 、あるいは  $MgO$  よりも融点が低く、界面活性作用の期待される  $Y_2O_3$  が効果的な焼結助剤であることを見出した。

そして、これら第 2 の焼結助剤を  $MgO$  と共に微量複合添加することにより、従来より焼結温度

が約200℃低く、かつ光透過率が約2倍の透光性多結晶 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を得ることに成功した。これは、添加された焼結助剤が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の表面や界面に偏析し、焼結の初～中期段階では第2の助剤が、焼結後期では $\text{MgO}$ がそれぞれ効果的に作用したため、 $\text{MgO}$ 単独添加の場合よりも、広い温度範囲で気孔表面や粒界の活性化が行われたことによると考えられた。

製造プロセス上の問題として透明ムラの発生があったが、これは試料表面部の緻密化や閉気孔の早期形成に基因すると考えられたので、成形圧力および焼結加熱速度を制御することにより、これを解決した。

以上の結果から、透光性多結晶 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の製造条件を次のように決定した。

(a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 原料：平均粒径(約 $1\ \mu\text{m}$ )、主不純物( $\text{Fe}<500\text{ppm}$ ,  $\text{Ni}<50$ ,  $\text{Cu}<10$ ,  $\text{Si}<500$ ,  $\text{Na}<500$ )、(b) 焼結助剤： $\text{Zn}/0.15\text{wt}\%$ ,  $\text{CdO}/0.1\text{wt}\%$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3/0.1\text{wt}\%$ を $\text{MgO}/0.05\text{wt}\%$ と複合添加(それぞれ塩化物水溶液として添加)、(c) バインダー：カルボキシメチルセルローズを水溶液として $3\text{wt}\%$ 添加、(d) 成形圧力： $3\text{t}/\text{cm}^2$ 、(e) 予備焼結： $1100^\circ\text{C}$ ,  $1\text{h}$ , 空气中, 昇温速度 $300^\circ\text{C}/\text{h}$ 以下、(f) 本焼結： $1700^\circ\text{C}$ ,  $2\sim30\text{h}$ , 水素中(露点 $0\sim-40^\circ\text{C}$ )、 $1100^\circ\text{C}$ 以上での加熱速度 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 以下。

## 第4章 透光性多結晶イットリアの製造

第4章「透光性多結晶イットリアの製造」では、第3章で得た多結晶セラミックス透明化のための焼結助剤探索指針の結果に基づき、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ よりも蒸気圧が高く、かつ活性作用をもち、さらに $\text{Y}_2\text{O}_3$ に固溶性のある $\text{BeO}$ が焼結助剤として非常に効果的であることを新規に見出した。その結果、通常の圧密成形条件と常圧焼結法を用いることにより、光透過率70%以上(波長 $350\sim6500\text{nm}$ )で単結晶とほぼ同等の透明多結晶 $\text{Y}_2\text{O}_3$ を得ることに成功した。ここで、添加された $\text{BeO}$ は焼結初期では蒸発しながら緻密化を促進するが、高温領域でも固溶状態で残存し、これが気孔表面や粒界に偏析して粒界気孔の消滅を促進させる作用をもつと考えられた。

製造プロセス上の問題としてブリストアの発生があった。これは $\text{BeO}$ の粒界偏析により粒界強度が低下したことに基因すると考えられたので、雰囲気 $\text{H}_2$ の流速を大きくして適量の $\text{BeO}$ を低減することによって、この問題を解決した。

以上の結果から透光性多結晶 $\text{Y}_2\text{O}_3$ の製造条件を次のように決定した。

(a) 原料：平均粒径(約 $5\ \mu\text{m}$ )、純度( $>99.95\%$ )、(b) 焼結助剤： $\text{BeO}$ 換算で $0.1\text{wt}\%$ 、を $\text{BeSO}_4\cdot4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液として添加、(c) 成形圧力： $1\sim3\text{t}/\text{cm}^2$ 、(d) 予備焼結： $850^\circ\text{C}$ ,  $1\text{h}$ , 空气中、(e) 本焼結： $2150\sim2250^\circ\text{C}$ ,  $5\text{h}$ , 水素中(露点 $-36^\circ\text{C}$ , 流量 $500\text{L}/\text{h}$ )、冷却時 $1800^\circ\text{C}$ で露点室温の水素に切り換え、この温度で $20\text{min}$ 保持後炉冷。

この製造条件は、成形圧力が従来の $1/3$ 以下、焼結温度が約 $100^\circ\text{C}$ 低いので、透光性 $\text{Y}_2\text{O}_3$ パイプを工業的に製造する上で極めて有利である。

## 第5章 透光性多結晶PLZTの製造

第5章「透光性多結晶PLZTの製造」では、多成分系酸化物のPLZTが蒸気圧の高い $\text{PbO}$

を含むので、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{Y}_2\text{O}_3$ の場合のような焼結助剤を必要としなかったが、成分酸化物の偏析消滅が光透過率や誘電特性の向上に不可欠の要因であることを明らかにした。また、混合過程での不純物の防止と、パッキング材の最適化による $\text{PbO}$ の揮散防止を図ることにより、光透過率が高く、かつ誘電特性の均一な大型PLZT ( $\phi 40$ ,  $\phi 50$ ) 焼結体を得ることに成功した。

プロセス上の問題として焼結過程でのクラック発生があった。これはパッキング材とPLZTの反応、および冷却過程での両者の収縮差に基因すると考えられたので、パッキング材として焼結度合、粒径などの制御された安定化ジルコニアを開発し、冷却速度を最適化することにより、これを解決できた。

以上の結果から、透光性多結晶PLZTの製造条件を次のように決定した。

(a) 原料 ( $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) : 純度 ( $>99.9\%$ ), 平均粒径 ( $\text{PbO}$  約  $5\ \mu\text{m}$ ,  $\text{ZrO}_2$  約  $0.1\ \mu\text{m}$ ,  $\text{TiO}_2$  約  $5\ \mu\text{m}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  約  $2\ \mu\text{m}$ ), (b) 混合 : 湿式ボールミル (ポリエチレンポット, アルミナボール), 1 h, (c) 仮焼 :  $800^\circ\text{C}$ , 1 h, 酸素中, (d) 解粒 : 擂潰機 (メノウ), 1 h, (e) 二次仮焼 :  $500^\circ\text{C}$ , 1 h, 酸素中, (f) 成形 :  $350\text{kgf}/\text{cm}^2$ , (g) 焼結 :  $1200^\circ\text{C}$ , 20 h,  $140\text{kgf}/\text{cm}^2$ , 酸素中, 冷却速度  $200^\circ\text{C}/\text{h}$ , (h) パッキング材 : 安定化ジルコニア ( $1550^\circ\text{C}$  焼結, 粒径  $-20\sim+40\text{mesh}$ )

## 第 6 章

本研究で得られた以上の諸結果を基に透光性多結晶セラミックスを試作し、これを高圧ナトリウムランプ (定格400W), およびマトリックス・ディスプレイ素子 (30行×30列) に応用して、その性能の良好なことを確認した。

## 第 7 章

第 6 章「総括」では、本研究の主要な成果を要約した。

## 審 査 結 果 の 要 旨

ファインセラミックスの多くは、高純度の粉末を焼結して製造され、一般に不透明体であるが、これに透光性を付与できるならば、広い光学的な応用分野が開けるため、透光性多結晶セラミックスの製造技術の確立が望まれていた。本論文は、一成分系としてはアルミナとイットリアを、また、多成分系としてはランタン添加チタン酸ジルコン酸鉛（PLZT）を研究対象に選び、透明度の高い焼結体を得ることに成功した研究成果をまとめたものであり、全編6章よりなる。

第1章は緒論であり、第2章では試料と実験方法を述べている。

第3章では透光性アルミナの研究経緯を述べている。まず、光吸収性のある不純物を極力含まない高純度アルミナ粉末に種々の化合物を焼結助剤として単独添加したときの効果を比較し、 $\text{MgO}$ がもっとも優れていることを確かめている。そして、適度に蒸気圧の高い助剤を用いると、これがボイド表面に吸着して表面拡散速度を高め、その結果ボイドが粒界から離れず、粒界拡散によってボイドが効果的に消滅し、透光性が向上するという考えを述べている。そして、 $\text{MgO}$ より蒸気圧の高い $\text{ZnO}$ や $\text{CdO}$ を $\text{MgO}$ とともに添加し、これら複数の助剤の多段焼結促進作用を期待して実験を行い、予期したとおり $\text{MgO}$ 単独添加の場合より200K低い温度で焼結しても、光透過率が約2倍も高いアルミナが得られたと述べている。これは特筆に値する成果である。

第4章では、アルミナよりさらに融点の高いイットリアの透明化に関する研究の経緯を述べている。この場合もイットリアより蒸気圧の高いベリリアを焼結助剤に選び、水素流量を制御した常圧焼結法により、光透過率が70%以上の高圧ナトリウムランプの試作に成功している。

第5章ではPLZTを透明化するために行った研究の経緯を述べている。 $\text{PbO}$ は蒸気圧が著しく高いので逸散しやすく、成分の不均一分布をもたらす。これに対処するために、特にジルコニア系パッキング剤に工夫を重ねた結果透明化に成功し、これを用いてマトリックス・ディスプレイ素子を試作している。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は、一成分系セラミックスの場合は適当に高い蒸気圧をもつ助剤を巧みに使用し、多成分系の場合は蒸発逸散を防ぎつつ成分の均一化に工夫を重ねて、透明度の高いセラミックスの製造に成功した技術上の成果とともに、ボイドの消滅に関する有益な知見を示しており、材料工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。